

明細書

水膨潤性止水材

技術分野

[0001] 本発明は水害時に使用される水膨潤性止水材に関する。さらに詳しくは、素早く膨潤し、吸水膨潤した後安定した状態で積み重ねることができ、且つ積み重ねた時に水漏れが少なく、使用前の持ち運びが容易な水膨潤性止水材に関する。

背景技術

[0002] 従来、洪水や水災害等の際に水や土砂の侵入を防ぐために応急処置的に土嚢が用いられているが、近年土砂を詰めた袋からなる土嚢に替わり、取り扱い易さや保管し易さから水膨潤性吸水性樹脂を通水性のある袋に詰め、使用時に吸水により、ゲル化、膨潤させて用いる種々の土嚢代替品が考案されている(例えば、特開2000-303424号公報)

しかしながら、これらの土嚢代替品を積み重ねて水を堰き止めると、多量の水が押し寄せてきた場合には積み重ねた状態が安定でなく、土嚢がくずれたり、膨潤した土嚢と土嚢との隙間から水が漏れたりするという問題があった。素早く吸水膨潤して使い勝手がよく、積み重ねた状態で安定で、土嚢と土嚢との隙間から水が漏れにくい土嚢となる水膨潤性止水材が求められていた。以下、水膨潤性止水材が水を吸収して膨潤したものを止水材という。本発明者らは上記問題点を改善した吸水膨潤時に特定の形状を有する水膨潤性止水材を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

図面の簡単な説明

[0003] 第1図は、本発明による水膨潤性止水材の形状例を示しており、上方から見た斜視図である。

第2図は、本発明による水膨潤性止水材の保管時と使用時の形状を示す斜視図で、上は保管時の状態で、下は使用時の状態を示している。

第3図は、第1図の水膨潤性止水材を縦長方向に2列、3段積みを1面として4面に囲い(計24個使用)、その中に2cm ϕ のホースの先端を囲った中の底までつけて、

水を流す状態である。

第4図は、本発明による開放室を設けた水膨潤性止水材の形状例を示しており、最上図は上方から見た斜視図であり、真中図は中央部の縦断面図(A-A断面)であり、最下図は中央部の横断面図(B-B断面)である。

第5図は、第4図の水膨潤性止水材の保管時と使用時の形状を示す斜視図で、上図は保管時の状態で、下図は使用時の状態を示している。

第6図は、第4図の水膨潤性止水材を積み重ねて、上から杭を打つ際の要領を示す斜視図である。

第7図は、別の開放室を設けた水膨潤性止水材の形状例であり、密閉室と開放室の配置例を示す斜視図で、上図は袋体の中央に密閉室を設けて、この両側に開放室を構成したもので、下図は袋体の中央に開放室を設けて、この両側に密閉室を設けた構造である。

第8図は、第4図の水膨潤性止水材を縦長方向に2列、3段積みを1面として4面に囲い(計24個使用)、その中に2cm ϕ のホースの先端を囲った中の底までつけて、水を流す状態である。

符号の説明

[0004] 1 水膨潤性止水材

2 多面体

3 密閉室

4 開放室

5 ゲル化材

6 投入口

7 仕切

8 滑り止め

9 紐

10 重量固形物

11 スコップ

12 杭

- 13 ホース
- 14 砂利
- 15 水

発明の開示

- [0005] 本発明の目的は、使用前は保管がしやすく、軽く持ち運びが容易であり、使用時は素早く膨潤して止水材となる水膨潤性止水材を提供することにある。
- [0006] 別の目的は、水膨潤性止水材が膨潤した止水材を積み重ねても安定しており、多量の水の場合でも崩れにくく、さらに同じ形状のものを積み重ねた時に止水材の間から水が漏れにくい水膨潤性止水材を提供することにある。
別の目的は、激しい水流にも安定して耐える水膨潤性止水材を提供することにある。
別の目的は、止水材を積み重ねて加圧されても止水材からの吸水性樹脂のゲル漏れ、ヌメリもなく取り扱いやすい水膨潤性止水材を提供することにある。
- [0007] 即ち本発明は下記の(1)～(8)である。
- (1)吸水性樹脂粒子(A)を透水性シートで構成された多面体(B)に封入してなることを特徴とする水膨潤性止水材；
 - (2)吸水性樹脂粒子(A)が吸水膨潤した後に多面体(B)の少なくとも二つの面が平面状となるように構成されてなる(1)に記載の水膨潤性止水；
 - (3)吸水性樹脂粒子(A)が吸水膨潤した後に多面体(B)が直方体状又は立方体状となる(1)に記載の水膨潤性止水；
 - (4)前記多面体(B)が辺にステッチを備えてなる(1)に記載の水膨潤性止水；
 - (5)多面体(B)の内部を複数の空間とし、これらの空間の少なくとも一区画を密閉室とし、残りの区画を多面体(B)の外部に通じる開放室とし、密閉室内に吸水性樹脂粒子(A)を封入し、開放室に重量物を詰め込むための投入口を備えてなる(1)に記載の水膨潤性止水；
 - (6)前記吸水性樹脂粒子(A)が $100\text{--}850\mu\text{m}$ の平均粒子径、3～50秒の膨潤速度、 $20\text{--}1,000\text{g/g}$ の吸水量、 $0.55\text{--}1.00$ の保水量/吸水量、 $2\times10^3\text{--}12\times10^3\text{N/m}^2$ のゲル弾性率、30質量%以下の水可溶性成分含量、500ppm以下の残

存水溶性単量体量、及び9%以下の耐湿ブロッキング性を有してなる(1)に記載の水膨潤性止水；

(7)脱イオン水に浸した際に重量が15kg増加するまでの時間が0.5～5分である(1)に記載の水膨潤性止水材；

(8)上記水膨潤性止水材を吸水させ形成されてなる止水材。

発明を実施するための最良の形態

[0008] (吸水性樹脂粒子)

本発明において、吸水性樹脂粒子(A)としては、例えば下記の(1)～(5)で挙げられる吸水性樹脂の粒子状のものの中で、100～850 μm の平均粒子径、3～50秒の膨潤速度、20～1,000g/gの吸水量、0.55～1.00の保水量/吸水量、 2×10^3 ～ $12 \times 10^3\text{N/m}^2$ のゲル弾性率、30質量%以下の水可溶性成分含量、500ppm以下の残存水溶性単量体量、及び9%以下の耐湿ブロッキング性を有しているものが好ましい。

[0009] (1)デンプン又はセルロース等の多糖類(イ-1)及び／若しくは单糖類(イ-2)と水溶性単量体及び／若しくは加水分解により水溶性となる単量体から選ばれる1種以上の単量体(ロ)と、架橋剤(ハ)とを必須成分として重合させ、必要により加水分解を行うことにより得られる吸水性樹脂。

(イ-1)としてはショ糖、セルロース、CMC、デンプン等が挙げられ、(イ-2)としてはペントエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペントエリスリトール、グルコース、フルクトース等が挙げられる。

[0010] (ロ)としては例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩、及び水酸基、アミド基、3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基を有するラジカル重合性水溶性単量体等が挙げられる。

[0011] カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば不飽和モノ又はポリ(2価～6価)カルボン酸[(メタ)アクリル酸(アクリル酸及び／又はメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる)、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル(炭素数1～9)エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル(炭素数1～9)エステル、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル(炭素数1～9)エステル、イタコン

酸グリコールモノエーテル、ケイ皮酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル(炭素数1～9)エステル等]及びそれらの無水物[無水マレイン酸等]等が挙げられる。

- [0012] スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸(ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ステレンスルホン酸等)、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、(メタ)アクリルアルキルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピル等]、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等]等が挙げられる。
- [0013] リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェート等]等が挙げられる。
- [0014] 上記カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を含有する水溶性単量体の塩[例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等]等が挙げられる。
- [0015] アミド基含有モノマー[例えば(メタ)アクリルアミド等]、3級アミノ基含有モノマー[例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等]、第4級アンモニウム塩基含有モノマー[例えば上記3級アミノ基含有モノマーの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等]、エポキシ基含有モノマー[例えばグリシル(メタ)アクリレート等]、その他モノマー[4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン等]等が挙げられる。
- [0016] これらは2種以上併用してもよい。これらの内で好ましい水溶性単量体は、カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びその塩であり、より好ましくは不飽和モノ又はポリカルボン酸及びその塩であり、特に好ましくは(メタ)アクリル酸及びその塩である。
- [0017] (ハ)としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤、ラジカル重合性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤、反応性官能基を2個以上有する架橋剤等が挙げられる。

- [0018] ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する化合物の具体例としては、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ又はトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトルトリアリルエーテル等が挙げられる。
- [0019] (イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を少なくとも1個有し、且つ少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基を有する化合物[例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、等]が挙げられる。
- [0020] (イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物の具体例としては、多価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン等)、アルカノールアミン(例えば、ジエタノールアミン等)、及びポリアミン(例えば、ポリエチレンイミン等)等が挙げられる。
- [0021] これらの架橋剤は2種類以上を併用しても良い。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する共重合性の架橋剤であり、更に好ましくはN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトルトリアリルエーテル、トリアリルアミンである。
- [0022] (イ)、(ロ)及び(ハ)の割合、吸水性樹脂の製造法は特に限定されない。吸水性樹脂の具体例としては特開昭52-25886号、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号及び特公昭55-21041号公報に記載されているものが挙げられる。
- [0023] (2)上記(イ)と(ロ)とを重合させたもの(デンプンーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロースーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物等);
(3)上記(イ)の架橋物(カルボキシメチルセルロースの架橋物等);
(4)上記(ロ)と(ハ)との共重合体(架橋されたポリアクリルアミドの部分加水分解物、架橋されたアクリル酸ーアクリルアミド共重合体、架橋されたポリスルホン酸塩(架橋されたスルホン化ポリスチレン等)、架橋されたポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体、ビニルエステルー不飽和カルボン酸共重合体ケン化物(特開昭52-14689

号及び特開昭52-27455号公報に記載されているもの等)、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、架橋されたポリビニルピロリドン、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコール);並びに、

(5)自己架橋性を有する上記(ロ)の重合体(自己架橋型ポリアクリル酸塩等);が挙げられる。以上例示した吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

これらの吸水性樹脂のうち、好ましいものは、(1)、(4)として例示したものうち、架橋ポリアクリルアミド共重合体、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコールである。

- [0024] 中和塩の形態の吸水性樹脂である場合の塩の種類及び中和度については特に限定はないが、塩の種類としては好ましくはアルカリ金属塩、より好ましくはナトリウム塩及びカリウム塩であり、酸基に対する中和度は好ましくは50-90モル%であり、より好ましくは60-80モル%である。
- [0025] 上記(1)、(4)として例示したものの場合、架橋剤の使用量は、水溶性単量体と架橋剤の合計質量に基づいて、好ましくは0.001-5質量%であり、より好ましくは0.05-2質量%、特に好ましくは0.1-1質量%である。架橋剤の量が0.001質量%より少ない場合は、吸水性樹脂の重要な機能である吸水・保水能力が小さくなり、吸水後のゲルは水可溶性成分を多く含みやすく、残存する水溶性単量体量も多くなる。更に、重合後の含水ゲル状重合体の乾燥性が低下し、生産性が非効率的である。一方5質量%を超える場合、逆に架橋が強くなりすぎ、吸水・保水能力が低下し、吸収速度も遅くなる。
- [0026] 吸水性樹脂の製造に当たり、重合方法については特に限定されず、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光開始重合法、放射線重合法などが例示される。
- [0027] 好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類と使用量、ラジカル重合条件についても特に限定はなく、通常と同様にできる。なお、これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤(例えばチオール化合物等)等を添加しても差し支えない。

- [0028] 重合して得られる吸水性樹脂の含水ゲル状重合体を乾燥後、粉碎し、さらに必要により粒度調整して得られる吸収剤粒子の表面近傍を、カルボキシル基等の酸基及び／又はその塩基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する架橋剤で表面架橋して吸水性樹脂とすることもできる。
- [0029] このような表面架橋型の吸水性樹脂は、常圧下だけでなく加圧下においても吸収性能と吸収速度に優れ、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好適である。
- [0030] 表面架橋に使用する架橋剤としては、従来から使用されている公知の架橋剤が適用できる。具体的な例としては、1分子中にエポキシ基を2～10個有するポリグリシジルエーテル化合物[エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1, 3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(重合度2～100)ジグリシジルエーテル、ポリグリセロール(重合度2～100)ポリグリシジルエーテル等];2価～20価のポリオール化合物[グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(重合度2～100)等];2価～20価のポリアミン化合物(エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等);分子量200～500, 000のポリアミン系樹脂(ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等)、アルキレンカーボネイト[エチレンカーボネイト等]、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、ポリイミン化合物等が挙げられる。
- [0031] これらのうちで好ましいものは、比較的低い温度で表面架橋を行わせることができるという点で、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリアミン系樹脂及びアジリジン化合物である。
- [0032] 表面架橋における架橋剤の量は、架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能等により種々変化させることができるために限定はないが、吸水性樹脂に対して好ましくは0. 001～3質量%であり、より好ましくは0. 01～2質量%であり、特に好ましくは0. 05～1質量%である。架橋剤の量が0. 001質量%未満では表面架橋を行わない吸水性樹脂と性能面で大差はない。一方、3質量%を越えると、吸収性能が低下する傾向にあり好ましくない。
- [0033] また、乾燥や粉碎については以下の通りである。水溶液重合の場合は、例えば重合した含水ゲルをミートチョッパーやカッター式の粗碎機である程度細分化あるいは

ヌードル化し、必要によりアルカリ金属塩水酸化物を添加して含水ゲルの中和を行った後、透気乾燥や通気乾燥等の方法で行う。これらの中で、透気乾燥は短時間で効率的な乾燥が行えるため好ましい。一方、逆相懸濁重合の場合の含水ゲルの乾燥方法は、重合した含水ゲルと有機溶媒をデカンテーション等の方法で固液分離した後、減圧乾燥(減圧度; 100~50, 000Pa程度)や該通気乾燥を行うのが一般的である。水溶液重合における含水ゲルの他の乾燥方法としては、例えば、特公平8-28216号公報記載のドラムドライヤー上に含水ゲルを圧縮延伸して乾燥する接触乾燥法等があるが、含水ゲルは熱伝導が悪いため、乾燥を行うためにドラム上等に含水ゲルの薄膜を作成する必要がある。乾燥温度は、使用する乾燥機や乾燥時間等により種々異なるが、好ましくは、50~150°C、より好ましくは80~130°Cである。乾燥時間も、使用する乾燥機の機種及び乾燥温度等により異なるが、好ましくは5~300分、より好ましくは、5~120分である。このようにして得られた架橋重合体の乾燥物は、必要により粉碎して粉末化する。粉碎方法は、通常の方法でよく、例えば衝撃粉碎機(ピンミル、カッターミル、スキレルミル、ACMパルペライザー等)や空気粉碎(ジェット粉碎機等)で行うことができる。必要により乾燥した乾燥粉末は、必要により所望のスクリーンを備えた篩い機(振動篩い機、遠心篩い機等)を用いて、所望の粒径の乾燥粉末を採取することができる。

- [0034] このようにして得られる吸水性樹脂粒子(A)は、その平均粒子径が好ましくは100~850 μmであり、より好ましくは100~700 μmである。平均粒子径が100 μm以上であると、吸水前に吸水性樹脂粒子が水膨潤性止水材から漏れにくく、又、吸水時、いわゆる「ママコ」になりにくく膨潤速度が遅くなりにくい。850 μm以下であると膨潤速度が十分に早い。上記の様に平均粒子径は粉碎及び篩いによりコントロールできる。また逆相懸濁重合の場合は重合条件によりコントロールすることもできる。平均粒子径は質量平均粒子径を意味し、質量平均粒子径は、通常の篩い法により得られる架橋重合体の各粒度分布を横軸が粒子径、縦軸が質量基準の含有量の対数確率紙にプロットし、全体の質量の50%をしめるところの粒子径を求める方法により測定する。
- [0035] 吸水性樹脂粒子(A)の膨潤速度は好ましくは3~50秒である。より好ましくは5~4

0秒であり、特に好ましくは5ー35秒である。膨潤速度が3秒以上、50秒以下であると水が浸入するのを素早く止められる。

[膨潤速度の測定法]

吸水性樹脂粒子(A)を30メッシュ通過、140メッシュ残りに篩い分級したものを測定サンプルとする。100mlのビーカーに50mlの生理食塩水(0.9質量%塩化ナトリウム水溶液、25°C)を入れ、マグネットスターラー600rpmで攪拌する。次にサンプル2.00gを渦中に入れる。投入後、サンプルが吸水膨潤するに従って、渦が弱くなり消えてしまい液面が水平になる。投入後から液面が水平になるまでに要した時間(秒)を膨潤速度とする。

- [0036] 膨潤速度の向上は、吸水性樹脂粒子の表面積を上げたり(例えば、真球状よりも不定形状)、シリカ粉末等を配合して水がより早く吸水性樹脂に接近しやすくなるようにすることで可能である。
- [0037] 吸水量は好ましくは20ー1,000g/gであり、より好ましくは80ー600g/gである。吸水量が20g/g以上であると吸水後十分な止水材の容積が確保できるため効率的であり、1,000g/g以下であると吸水後のゲルの強度が十分であり止水材を積み重ねた時の安定性が良い。吸水量は上記の吸水性樹脂の種々の製造条件によりコントロールできる。
- [0038] 保水量/吸水量の比は、好ましくは0.55ー1.00であり、より好ましくは0.65ー1.00である。保水量/吸水量の比が0.55以上であると止水材を積み重ねた時に離水せず、また崩れたりせず安定性が良好となる。保水量/吸水量の比はモノマーの種類や架橋条件等によりコントロールできる。
- [0039] 前記吸水性樹脂粒子(A)は、上記物性に加えて更にクリープメーターによるその生理食塩水吸液のゲル弾性率が好ましくは 2×10^3 ー 12×10^3 N/m²、より好ましくは 2.2×10^3 ー 6×10^3 N/m²である。 2×10^3 N/m²以上であると、止水材を積み重ねた際の重さによりゲルの変形が生ぜず、ゲルが漏れやすくならず、また止水材が崩れやすくならない。 12×10^3 N/m²以下であると吸水膨潤した止水材が硬くなりすぎず止水材を並べた際に隙間ができるにくく水漏れが生じにくくなる。ゲル弾性率は例えば重合条件(分子量と架橋度のバランス)等によって達成することができる。ゲル弾性

率は吸水性樹脂粒子の膨潤ゲルに一定の荷重(応力)をかけたときの瞬間圧縮変形量によって決められる弾性率のことであり、測定法は後記する。

- [0040] 水可溶性成分含量は好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、特に好ましくは5質量%以下である。水可溶性成分含量が30質量%以下であると水可溶性成分が布を通して止水材表面に現れにくく、ヌメリ感が出にくく取り扱い易い。水可溶性成分含量は重合条件によりコントロールできる。吸水性樹脂中の水可溶性成分含量を下げる方法としては、例えば吸水性樹脂の分子量を上げる方法が好ましく、重合濃度を下げる方法、架橋密度を上げる方法等をとることにより達成できる。
- [0041] 吸水性樹脂が水溶性単量体の架橋重合体であって、その吸水性樹脂中の残存水溶性単量体量(例えばアクリル酸)は500ppm以下であるのが好ましく、より好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。500ppm以下であると皮膚刺激に対して敏感な人でも吸水性樹脂に接した場合に皮膚が痒くなったりしにくい。残存水溶性単量体量(例えばアクリル酸)を下げる方法としては、還元性物質を重合後に添加する方法が効果が大きいが、重合条件、例えば上記の吸水性樹脂の分子量を上げる方法によっても達成ができる。還元性物質としては、亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸、アミン類(アンモニア、モノエタノールアミン等)等が挙げられる。使用量は吸水性樹脂に対して好ましくは0.001—5質量%である。
- [0042] また前記吸水性樹脂は、上記物性に加えて更に耐吸湿ブロックング性を好ましくは9%以下、より好ましくは7%以下にすることにより、水膨潤性止水材として長時間保管しても湿度による固まりが少なくなる。固まりが少ないと十分な膨潤速度と吸水量等を発揮することができる。耐吸湿ブロックング性の測定法は後記する。
- [0043] 耐吸湿ブロックング性は粒子の表面架橋やブロックング防止剤を配合することによって向上できる。ブロックング防止剤としては、例えばシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系ブロックング防止剤、粒径100μm以下のポリウレタン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂等の有機系ブロックング防止剤等が挙げられる。上記の記載した以外は平均粒子径は好ましくは1—500μmである。配合量は好ましくは吸水性樹脂100質量部に対して50質量部以下、より好ましくは30

質量部以下である。配合は吸水性樹脂製造の任意の段階ができる。好ましくは重合後である。

(多面体)

本発明における吸水性樹脂粒子(A)を入れる多面体(B)は、柔軟性があり、且つ透水性がある透水性シートで製造される。透水性シートとはシートに最初から孔があり水が通るシートの他に、孔があるシートを水溶性シートでラミネートして水溶性シートが水に溶解してすぐに孔があいた状態になり透水性を有するものとなるものも含む。孔の大きさは水が通れば特に限定はないが、好ましくは0.1～5mm、特に好ましくは0.1～3mmである。透水性は100mlの25℃のイオン交換水が100cm²の面積を通過する時間(秒)で表すと好ましくは30秒以下であり、より好ましくは15秒以下であり、特に好ましくは5秒以下である。

- [0044] 透水性シートの形態としては例えば編布、織布、不織布等の布帛;ポリエチレン、ポリプロピレン等のシートに微細な孔を数多く開けたもの等やメッシュフィルム等が挙げられる。透水性シートの厚みは0.1～5mmが好ましい。材質としては例えばポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等及びその変性物等の合成樹脂又は纖維、レーヨン、アセテート等の半合成纖維、綿、羊毛、絹、パルプ纖維等の天然纖維等及びこれらの混紡、混織品等すべての纖維素材が適用できる。上記の透水性を有しない袋の場合は、水を注入できる開閉部を設けることにより、土嚢が形成できる。開閉部の大きさは特に限定はない。
- [0045] 本発明の水膨潤性止水材は、透水性シートで構成された多面体(B)に、上記吸水性樹脂粒子(A)を封入してなるものである。そして多面体(B)は吸水膨潤した際に少なくとも二つの面が平面状となるように構成されたものであるのが好ましい。より好ましくは多面体(B)の上面及び下面が略平面状となるものである。上面及び下面が略平面状を示すものなら限定はないが、上面及び下面が同じ形状、大きさを示すものがさらに好ましい。上面及び下面の形は、円形、橢円形、四角形、三角形等任意の形でよい。特に好ましくは四角形(正方形、長方形、菱形、台形等)であり、最も好ましくは正方形、長方形である。側面がある場合の側面は吸水膨潤した時に上と下を繋ぐ線

は直線状が好ましく、より好ましくは側面も平面状である。全体の形状としては、より好ましくは水膨潤性止水材が吸水膨潤した際に直方体又は立方体の形状を示してなるものである。

本発明の水膨潤性止水材の特に好ましい形態は、多面体(B)の内部に仕切り等を設けて、複数の空間に仕切った構造である。空間を仕切る方法は、袋体の内部に新たな生地を縫い合わせたり、袋体の表地と裏地を直接縫い合わせる等手段は選ばないが、各空間は他の空間と連通しないよう完全に仕切る必要がある。但し、袋体や仕切りは不織布等の纖維で構成されており、上記の吸水膨潤した吸水性樹脂は仕切りを通過することはできないが、水や空気は自由に移動できる。該仕切りは過酷な条件で使用された場合にも破損することのない様十分な強度が必要で、袋体と同一の素材を使用するのが好ましい。

- [0046] このように区画された空間のうち少なくとも一区画を密閉室といい、この密閉室は仕切りで全面的に囲まれており、外部から固形物が入り込む余地はない。又密閉室以外の空間は開放室といい、この開放室も袋体や仕切りで取り囲まれているが、袋体の一部が切り欠かれており、袋体の外部に通じる投入口が設けられており、この投入口を通じて、開放室の内部に土砂等の重量固形物を詰め込むことができる。投入口の形態、大きさについては自在であるが、片面に一ヶ所、スコップで問題なく土砂等を詰め込むことができ、且つ水流等で流出しない程度の大きさにするのが好ましい。なお、開放室と密閉室は複数でもよいが、いずれも袋体内に一ヶ所だけ確保されるのが好ましい。密閉室、開放室の形状、大きさは特に限定はなく、水膨潤性止水材の形状、大きさ、使用箇所等に合わせて自在である。
- [0047] 密閉室は外部に開放していないが、吸水性樹脂粒子が水膨潤性止水材の製造段階で封入される。吸水性樹脂の量は少量であるので本水膨潤性止水材は平面状に折り畳むことが可能で、複数を積み重ねた状態で保管や輸送ができる点で従来と同様である。吸水性樹脂が吸水膨潤すると密閉室内も吸水性樹脂で膨れあがり、水膨潤性止水材は設計した形状になり、止水材としての機能を発揮する。
- [0048] 膨潤した吸水性樹脂は比重が水と同程度で水中では浮力が作用するため、押し流される恐れがあり、激しい水流に対抗するためには、さらに重量を増加させることが好

ましい。多面体の開放室に土砂、砂利、レンガ、コンクリートブロック金属塊等の比重が水よりも大きい重量固形物を詰め込むことができる。膨潤した状態の本発明の止水材に近隣から集めた土砂等を投入口から開放室に詰めると、止水材の重量を増加させることができる。

[0049] また、積み重ねられた止水材の開放室の上から杭を打ち込み固定してもよい。この場合にはより下部の止水材の杭が通過する箇所は開放室である。密閉室に杭を打ち込むと袋体が破裂して内部の膨潤した吸水性樹脂が外部に排出され止水材としての機能を有さなくなる。杭を打ち込むと上下の止水材が一体化して激しい水流に対抗できる。また、止水材の端々に紐をつけることのできる孔等をつくっておけば、紐により上下左右の止水材を結合することもできる。そうすればよりいっそうの激しい水流にも耐えることができるようになる。杭を打ち込む場合には開放室は上下開放状態、すなわち上下に貫通していくてもよい。この場合は杭は開放室に容易に貫通させて下の土地に打ち込むことができる。

水膨潤性止水材の製造法としては、最終的に上記の形状になれば限定はないが、上記の透水性シートを多面体の上面と下面用、及び側面用に裁断して加工する。加工の方法としては、透水性シートの材質によるが縫製、ヒートシール、接着剤によるシール等がある。完全シールする前に前記の吸水性樹脂を水膨潤性止水材に封入しておく。水膨潤性止水材の大きさは特に限定されないが、好ましくは膨らんだ状態が20ー50cm×40ー80cmに10ー30cmの高さのもの、好ましくは30ー45cm×45ー70cmに15ー25cmの高さのものである。

さらに多面体(B)には各辺にステッチを備えるものが好ましい。ステッチを備えることにより各辺(縁)が補強され、吸水膨潤後の多面体の各面の平面性がさらに向上する。各辺にステッチを入れる方法は特に制限されないが、例えば辺部(縁部)をつまんだ状態、折り重ねた状態、あて布やあて紙等の芯材を辺部にあてた状態で、透水性布の材質によるが縫製、接着剤、ヒートシールによりシールする方法等がある。これらのなかで好ましいのは縫製であり、縫い目の方向は特に限定されないが、辺に沿つて1本以上の直線でもジグザグでも格子状に縫製してもよい。縫い方も特に制限がなく好ましくはミシン縫いである。ステッチを入れる巾、縫製の場合は縫い代の巾は、特

に制限はないが3ー30mmが好ましい。3mm以上であれば、吸水膨潤後のステッチの辺を挟む二面が平面状になりやすくなる。また、30mm以下であれば、吸水膨潤後に数個の水膨潤性止水材を並べたり、積んだりしたときにステッチの部分が隙間に介在しても止水性の妨げとなることはない。上記の各辺とは好ましくは多面体(B)の有する辺の長さの30%以上であり、好ましくは70%以上であり、特に好ましくは100%である。

- [0050] またこの袋体には表面に滑り止めを設ければ、止水材を積み重ねた場合に止水材用袋同士の滑りによる崩れを防止することができる。滑り止めの具体的な形態としては天然ゴム又は合成ゴム製の円形の突起を一定間隔で並べる、ゴム製の板を貼り付けたもの等の方法がある。実用新案登録第3083868号に記載されているものが適用できる。
- [0051] 吸水性樹脂粒子(A)を上記の多面体に入れる場合は、(a)直接吸水性樹脂の粉末を入れる場合と(b)吸水性樹脂を透水性の袋に予め入れたいわゆるゲル化材(多面体よりは小さい)を多面体に入れる場合がある。好ましくは(b)である。
- [0052] (a)の場合は、例えば上記シートで袋の一端を開けた水膨潤性止水材用袋を形成し、その中に吸水性樹脂粒子を入れた後袋を閉じる方法で製造できる。水膨潤性止水材用袋は水で膨潤した後も破れないことが必要であるため、この場合は通常水膨潤性止水材用袋は縫製、接着等で閉じられる。
- [0053] (b)の場合、ゲル化材の袋は例えば水崩壊性の袋であってもよいし、水溶性の袋であってもよいし、閉じられた部分が水によって開封される袋であってもよい。水崩壊性の袋を形成する水崩壊性紙としては、例えば紙のパルプ纖維同士を水溶性若しくは親水性の糊料、水膨潤性ポリマー等で接着させて水との接触によりパルプ纖維同士がバラバラに崩壊する様にした紙(三島製紙社製の「ディゾルボWA」等)、さらにこれにヒートシール剤を併用して成形加工性(熱接着性)を加味した紙(三島製紙社製の「ディゾルボWAP」等)等が挙げられ、これらの紙は吸水により崩壊するスピードが速いものである。
- [0054] 水溶性の袋を形成する水溶性のシート(フィルム)としては、水溶性ポバールフィルム、澱粉フィルム、カラギーナンフィルム等後記の水溶性高分子で形成されるシート(

フィルム)が挙げられ、水崩壊性紙より水溶解(崩壊)速度は劣るもの、乾燥状態でのシート(フィルム)強度が大きいものである。また、上記水崩壊性紙と水溶性フィルムを貼り合わせたラミネートシートを用いることもでき、これは少なくとも1種以上の、上記水崩壊性紙及び水溶性フィルムを接着、ラミネートしたもの(上記「ディゾルボWA」にポバールフィルムを貼り合わせた三島製紙社製の「ディゾルボWAL」等)が挙げられ、これらのラミネートシートは水への溶解(崩壊)性が速く且つフィルム強度がより大きい。さらに閉じられた部分が水によって開封され得る袋としては袋の少なくとも一部が水溶性高分子でシールされ、袋が透水性を有するもの(シート等)であればよい。透水性を有するシートの材質としては前記したものと同じでよい。好ましくは綿、麻、パルプ繊維、ナイロン等の親水性の材質である。

[0055] 水溶性高分子でシールする方法としては、透水性シートの少なくとも一部をシール部分のシートの間に水溶性高分子を存在させた後シールする方法である。

[0056] 水溶性高分子としては、シールによりシートを接着した後水溶性であれば特に限定はないが、好ましくは重量平均分子量1,000～100万、より好ましくは2,000～50万、特に好ましくは5,000～20万のものが挙げられる。重量平均分子量が1,000以上であると接着強度が十分で運搬時や作業時にシール部分が剥がれてしまうことがない。100万以下であると水に溶解するのが早く速やかに吸水性樹脂粒子(A)が膨潤する。具体的には下記の(1)～(3)のものが挙げられる。

[0057] (1)合成高分子

ポリビニルアルコール(ポバール;鹼化度は水に溶解すれば限定はないが、好ましくは70～95モル%であり、特に好ましくは75～90モル%)、ポリアクリルアミド、水溶性アクリル樹脂(アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等の水溶性モノマーの単独又は共重合体)、水溶性ポリウレタン樹脂(イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと分子量400～4,000のポリエチレンオキシド等のポリオール等の反応物等)、水溶性エポキシ樹脂(分子量400～4,000のポリエチレンオキシド等のポリオールとエチレングリコールジグリジルエーテル等のポリエポキシドとの反応物等)、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等；

(2) 半合成高分子

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系；酸化澱粉、変性澱粉等の澱粉系等；

(3) 天然高分子

コーンスターーチ、小麦澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉等の澱粉系；こんにゃくマンナン、ペクチン等の糖類；ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム等の海草類；アラビアゴム、グーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、トロロアオイ、トラガントガム等の植物粘質物；デキストラン、プルラン等の微生物による粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質等；

これらの内、好ましくは合成高分子であり、特に好ましくはポリビニルアルコールである。

[0058] これらの材質が用いられるシールの形態としては例えば水溶性フィルム、水溶性コーティング剤、糊剤から選ばれるものが挙げられる。好ましくは水溶性フィルム、水溶性コーティング剤であり、特に好ましくは水溶性フィルムである。

[0059] 水溶性フィルムとしては、水溶性の熱可塑性フィルムが好ましい。材料の重量平均分子量は好ましくは5,000～100万、特に好ましくは1万～50万である。シートの厚みは特に限定はないが、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ ～4mm、特に好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ ～2mmである。水溶性コーティング剤としては、重量平均分子量は好ましくは1,000～50万、特に好ましくは5,000～20万の水溶性高分子が使用できる。水溶性接着剤もこの中に包含される。コーティング剤の濃度は刷毛、ローラー等で塗布できれば限定はないが、好ましくは10～100質量%である。コーティング剤を希釈する際に溶剤(トルエン、キシレン等の芳香族系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系等)や水が使用できる。粉末を塗布して熱溶融して接着してもよい。また、樹脂は非反応型であってもウレタンやエポキシ等の反応型であってもよい。コーティング剤の塗布量は固体分の重量で、好ましくは 0.1 ～ 50 g/m^2 、特に好ましくは 0.2 ～ 20 g/m^2 である。糊剤としては、重量平均分子量は好ましくは800～30万、特に好ましくは3,000～15万の水溶性高分子である。

- [0060] 糊剤の濃度、塗布量等もコーティング剤と同じでよい。
- [0061] 上記のゲル化材の作製方法は特に限定はない。ゲル化材用の袋はシートを二枚重ねてシールし袋状にしてもよいし、三枚以上重ねて袋状にしてもよい。一部が開いた最初から袋状のものに吸水性樹脂を入れた後開いた部分をシールして袋にしてもよい。水崩壊性、水溶性シート(フィルム)等を使用すると袋の表面が崩壊(溶解)するのでシールは縫製、接着であってもよいが、水溶性高分子を使用して袋にする場合はシートの一部を除きシールした後吸水性樹脂を入れその後残りの部分をシールする方法、シートの上に吸水性樹脂を置きその周囲をシールしてしまう方法等が挙げられる。
- [0062] 水溶性高分子でシールする場合は、ゲル化材の輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度にシールされていれば特に限定はないが、通常ヒートシール(熱融着)、圧接着等で行われる。熱融着の温度は50～300°C、好ましくは70～200°Cである。圧接着の圧力は0.1～10kg/cm²であり、好ましくは0.5～5kg/cm²である。これらの内、好ましくはヒートシールである。通常は加圧下でヒートシールが行われる。条件は上記と同じでよい。これらのシールによってシート間の上記の水溶性高分子で二枚のシートを接着する。シートの接着強度は0.1kgf/25mm以上であり、好ましくは0.2kgf/25mm以上である。輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度に接着すればよい。接着強度は下記の方法で測定できる。
[接着強度]接着強度測定装置で剥離強度(180° ピール剥離強度、引っ張り速度100mm/分、単位;kgf/25mm)を測定する。
- [0063] 水溶性フィルム若しくはコーティング剤を使用する場合は、シートの片面にフィルムを貼り合わせ若しくはコーティングした後、シートのフィルム若しくはコーティング面を内側にしてシールするか、一枚のシートのフィルム若しくはコーティング面を内側にして一方のシートと合わせシールしてもよい。また、シートの間にフィルムを挿入しシールしてもよいし、コーティングの場合コーティング面が乾燥する前にシールしてもよい。糊剤の場合もコーティングと同様であるが、特にシール部のみ糊剤を塗布するのが好ましい。シートの間に糊剤を挿入するか片方か両方のシートに糊剤を塗布した後シートの糊剤塗布面を合わせシールする。これらの方法を結合させることも可能である。

る。これらの内、好ましくはフィルムを貼り合わせたシート同士、又はコーティングしたシート同士を合わせてシールする方法である。これらの方法は作業性の面でも効率的である。

- [0064] シートは吸水性樹脂を入れた後、周囲をシールされ袋となるが、袋のシールされる全外周の長さの内、本発明の水溶性高分子でシールされる部分の占める割合は袋の全外周長さの25%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、75%以上が特に好ましい。最も好ましくは100%である。25%以上であればシール部が開封後吸水性樹脂が外部に出る時間が少なくなるからである。水溶性高分子でシールされてない残りの外周部分は水溶性高分子でないシール材(通常のポリエチレンシート、ポリプロピレンシート等)でシールされるか縫製してもよいが特に限定はない。シールの巾は取り扱い時に吸水性樹脂が袋から洩れなければ特に限定はないが、好ましくは1～30mmであり、特に好ましくは5～15mmである。
- [0065] ゲル化材の袋に使用される全シートの面積の内、透水性シートの占める面積は25%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、75%以上が特に好ましい。最も好ましくは100%である。25%以上であれば吸水性樹脂がすばやく吸水する水の量が十分に速く供給される。袋に使用される透水性シート以外のシートはここでいう透水性を持たないシートを指し、前記の水が通る穴を有さないものか、穴があり通気性があっても水を通さないものをいう。材質は透水性シートのものと同じでよい。
- [0066] ゲル化材の袋、シート形状は用途に応じて作製すればよく、円形、四角形(長方形、正方形、菱形、台形等)、三角形等任意の形でよく特に限定はないが通常四角形である。大きさも特に限定されないが、好ましくは四角形(特に長方形等)の1辺が5～30cm、特に好ましくは7～20cmである。1辺が5cm以上であればゲル化材を生産する場合の効率もよく、30cm以下であると大きすぎて取り扱いが困難になることもない。
- [0067] ゲル化材の1個の袋に挿入される吸水性樹脂の量は好ましくは0.01～0.5g/cm²であり、より好ましくは0.05～0.4g/cm²であり、特に好ましくは0.1～0.35g/cm²である。
- [0068] このゲル化材を水性液状物に浸漬すれば、接着剤としての水溶性高分子が水に溶

解し始め、同時に透水性シートを通して袋に侵入した水を吸水性樹脂が吸水膨潤し、その結果膨潤圧によってシートの接着面を押し広げシール部が容易に開封されることになる。シール部が開封されると吸水性樹脂が袋の外部に出て一気に吸水膨潤し水性液状物をゲル化させるという効果を奏する。

- [0069] 水膨潤性止水材中の吸水性樹脂粒子又はゲル化材に入る吸水性樹脂粒子に加えて、必要に応じて、消臭剤、芳香剤、殺菌剤、防かび剤、防腐剤、消泡剤[アルコール系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹼系消泡剤、鉱物油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、シリコーン系消泡剤等]、発泡剤[炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、ニトロユリア等の無機系発泡剤、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスホルムアミド等の有機系発泡剤等]、プロッキング防止剤[例えばシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系プロッキング防止剤、粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等の有機系プロッキング防止剤等]、界面活性剤、脱酸素剤[黄リン、アルカリ性ピロガロール等の還元剤等]、增量剤(CMC等)等を添加することができる。添加量は吸水性樹脂の吸水膨潤を妨げない範囲であれば特に限定はないが、好ましくは吸水性樹脂粒子100質量部に対して50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。
- [0070] 上記水膨潤性止水材にはゲル化材を好ましくは1~10個、より好ましくは1~6個、特に好ましくは1~4個含むものである。水膨潤性止水材の中にゲル化材を同じ間隔で両面テープで固定すると運搬時にゲル化材が動かず偏ることがなく、使用時に均一なゲルが形成される。固定の間隔は好ましくは1~15cm、特に好ましくは3~10cmである。ゲル化材が水膨潤性止水材の面積に占める割合は好ましくは10~70%であり、特に20~50%が好ましい。また、吸水性樹脂の粉末を水膨潤性止水材に入れた場合の様に水膨潤性止水材からの洩れも生じにくい。
このような水膨潤性止水材は、水膨潤性止水材を水に漬け、吸水膨潤させて重量が15kg増加するまでの時間が0.5~5分であることが好ましい。5分以下であれば水

が浸入するのを素早く止めることができる。

図1、図4は本発明の水膨潤性止水材の形状例を示すもので、図4の上図は上方からみた斜視図であり、図4の中図は、中央部の縦断面図(A-A断面)であり、図4の下図は中央部の横断面図(B-B断面)である。多面体2は、不織布を縫製で組み合わせて袋状に形成したもので、この図は説明のため使用時は直方体になるものにしており、図1、図4は使用前の状態を想定している。多面体2の内部は各断面図に示す様に、仕切7によって二つの領域に分かれており、図4の下の様に多面体2の外縁に沿って環状になっている空間が密閉室3で、この密閉室3に取り囲まれているもう一つの空間が開放室4である。

[0071] 密閉室3は、多面体2と仕切7で囲まれた閉じた空間で、この中に二個の上記のゲル化材が封入されている。ゲル化材は両面テープで固定されている。一方、開放室4は、上面に投入口6が形成され、この投入口6から土砂等の重量固形物10を開放室4に詰め込むことができる。また投入口6には蓋等を備えていないが、必要に応じて、ボタンや面ファスナー等を用いて着脱または開閉可能な蓋を備えることもできる。多面体2の上面と下面には、半球状のゴムを等間隔で並べた滑り止め8が形成されており、地表面や他の水膨潤性止水材1との間で十分な摩擦力を確保できる他、従来と同様に多面体2の端に紐9を備えており、他の水膨潤性止水材1と結びつけることもできる。

[0072] 図2、図5は、水膨潤性止水材1の保管時と使用時の形状を示す斜視図で、図2、図5の上は保管時の状態で、下は使用時の状態を示している。保管時は吸水性樹脂5が膨潤しておらず、また多面体2の側面が「く」の字状に折り畳まれているため、平面状に潰れた状態であり、多数を積み重ねて保管できる。使用時は吸水性樹脂が吸水膨潤して水膨潤性止水材を下図の様に押し広げる。そのため図5の場合は、開放室4も内部が空洞のまま立体形状になり、投入口6からスコップ11等で土砂等の重量固形物10を詰め込むことができる。

[0073] 図6は、止水材1を積み重ねて、上から杭12を打つ際の要領を示す斜視図で、複数の止水材1を石垣状に積み上げて、隣接する止水材1を紐9で結びつけると同時に、止水材1の開放室4だけを貫く様に杭12を打ち込む。

[0074] 図7は、密閉室3と密閉室4の配置例を示す斜視図で、上図は多面体2の中央に密閉室3を設けて、この両側に開放室4を構成したもので、図中の破線で示す位置に、多面体2の内部を分割する仕切7が組み込まれている。各仕切7の両側面寄りが開放室4で、中央寄りが密閉室3であり、開放室4は二カ所に分かれているため、それぞれは独自の投入口6を備えており、そのため片方の開放室4にだけ重量固形物10を詰めて、他方には杭12を打ち込むために使用する、というような役割分担も可能となる。重量固形物10を詰めていない方に杭12を打ち込むことで、打ち込み作業を素早く終えることができる。また下図は、多面体2の中央に開放室4を設けて、この両側に密閉室3を設けた構造で、二つの密閉室3は、完全に独立しているため両方に吸水性樹脂が封入されている。多面体2の中央部全域を開放室4とすることで、重量固形物10を詰め込み可能な容積が増加するため、止水材1の重量をさらに増加させることができ、より激しい水流に対抗できる。

[0075] 本発明において、水膨潤性止水材は通常の土嚢と同様な使い方でよいが、水を吸収する迄は薄い袋であり、水を吸収して初めて土嚢の役目をなす。例えば洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止として好適に使用できる。ここで水性液状物としては含水液状物であればよく、特に限定はない。液状物中の混雑物としては、砂、粘土、砂利、無機の酸化物、水酸化物、ゴム、プラスチック片、ガラス片、木くず、纖維くず、カーボン、炭水化物、タンパク質、固形脂肪、微生物、肉片、生物の死骸等の固形物や、水以外の有機溶剤、脂肪油、鉱油、石油、活性剤等の液状物が混合されていてもよい。

[0076] 液状物の水の割合は特に限定はないが、好ましくは50質量%以上である。該水性液状物の具体例としては、雨水、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水;鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、纖維・染色工場、機械・金属加工工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等が挙げられる。該液状物は静止した状態のものでもよいし、流動している状態のものでもよい。

(実施例)

以下の各実施例及び比較例において、各物性測定方法及び評価の基準は次の通りである。

[平均粒子径]前記の方法に同じ。

[膨潤速度]前記の方法に同じ。

[吸水量]

250メッシュナイロンネット製、サイズ10×20cm、ヒートシール幅5mm以内のティーバッグ状パッケージと、純水を準備する。吸水性樹脂をJIS標準篩いでふるい分けし、30～100メッシュの粒径のものを採取して測定試料とする。

- [0077] 試料0.20gをティーバッグ状パッケージへ投入し、それを純水中に、ティーバッグ状パッケージの底から約15cmを浸す。1時間放置後にティーバッグ状パッケージを引き上げ、垂直に吊るして15分間水切りする。重量(Ag)を測定する。試料を入れない空のティーバッグ状パッケージを使用して同様の操作を行い重量(Bg)を測定する。測定は各3回行い平均する。吸水量(g/g)=(A-B)/0.2より計算する。

[保水量]

150G(1, 100rpm, r=10cm)の遠心力が発揮できる遠心分離器を準備する。遠心分離器に吸水量測定後の試料入りティーバッグ状パッケージをセットし、それと対角線上に空のティーバッグ状パッケージをセットし、150G×90秒遠心分離する。各々のティーバッグ状パッケージの重量を測定し、保水量(g/g)=(A-B)/0.2より計算する。

[ゲル弾性率]

26～30メッシュの篩いで篩別した吸水性樹脂を生理食塩水で50倍に膨潤させ、クリープメーターで測定する。コンピューターのクリープ解析プログラムにより下記測定条件に設定する。

- [0078] (i) 初期高さ(H_0)の条件設定: 0.01mm
 (ii) 圧縮時高さ($H_0 - h_1$)の測定条件: 0.01mm
 (iii) 荷重(応力): 30g
 (iv) プランジャー降下速度(初期高さ測定時及び圧縮時): 1mm/sec
 (v) 断面積

支持テーブルの中央に膨潤サンプル0. 20±0. 10gを平坦(一層になるように)に置き、測定する。測定は3回行い平均する。弾性率は下式によって求める。

$$[0079] \text{ 弾性率 } E_0 = P_0 / h_1 / H_0 \quad (\text{N/m}^2)$$

$$\text{ここで、応力 } P_0 = F \times 98 / S \quad (\text{N/m}^2)$$

$$\text{荷重 } F = 30\text{g}$$

$$\text{断面積 } S = V_0 / (H_0 - h_1)$$

$$\text{サンプル体積 } V_0 = \text{サンプル重量 } W_0$$

$$\therefore \text{ 弹性率 } E_0 = 2940 \times H_0 \times (H_0 - h_1) / W_0 \times h_1$$

[水可溶性成分含量]

試料10. 00gを吸水量に対して過剰量の純水に入れ、24時間攪拌する。その後、液を濾過し母液をエバポレーターで濃縮した後、120°Cの恒温槽で蒸発乾固させる。測定に使用した試料の量に対する蒸発残分の割合を質量%で計算する。

[残存水溶性単量体量]

(試料溶液の作成) 300mlのビーカーに吸水性樹脂1gを入れ、0. 9%の食塩水249gを加えてマグネチックスターラーで3時間攪拌する。濾紙で吸水ゲルを濾別した後の濾液を試料溶液とした。

[0080] (測定) 試料溶液を液体クロマトグラフィーに注入して残存水溶性単量体量のピークの面積を求める。別に既知の濃度の水溶性単量体溶液から検量線(水溶性単量体量とピークの面積との関係)を作成し、この検量線から残存水溶性単量体量を求めた。

[耐吸湿ブロッキング性]

吸水性樹脂5. 0gをアルミカップにとり、ほぼ均一に拡げ、これを温度30±0. 5°C、相対湿度80±1%に調整した恒温恒湿槽に入れ3時間放置する。アルミカップを取り出し、小型JIS篩い(12メッシュ)上で、アルミカップを逆さにして吸水性樹脂を取り出す。この際にアルミカップに付着しているものも出来るだけ形を崩さないようにする。小型JIS篩いを緩やかに5~6回転振とうさせ、篩い上の吸水性樹脂を篩いおとす。篩い上に残った吸水性樹脂のブロッキング物の重量を測定し、全吸水性樹脂(5. 0g)量に対する質量%で表す。

[製造例1]

1リットルのビーカーに、アクリル酸230g、48%の水酸化ナトリウム水溶液133g、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル1.0g、及び水636gを添加し10°Cに冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素を0.1ppm(オリエント電気社製、商品名:溶存酸素計 DO220PBで測定)とした後、35%の過酸化水素水0.023g、L-アスコルビン酸0.00575g、及び過硫酸カリウム0.23gを添加した。該添加後、約30分で重合反応が開始し、約2時間後に最高温度72°Cに到達した。更に、この温度で5時間熟成させて重合を完結させた。得られた重合体は、含水ゲル状を有していた。この重合体をニーダー(入江商會社製、商品名:BENCH K NEADER PNV-1;回転数70rpm)で約2時間攪拌して細断し、更に50%の水酸化ナトリウム水溶液35.5gを配合し、ニーダーで約2時間攪拌して混合した。引き続き110°Cで加熱乾燥した後、粉碎して平均粒子径370 μm(日機装社製、商品名:マイクロトラックFRA粒度分析計で測定)であって、膨潤速度が28秒、吸水量が550g/g、保水量/吸水量が0.78、及びゲル弾性率が $5 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が7質量%、残存水溶性単量体量が85ppm、耐湿ブロッキング性が7%の吸水性樹脂A(i)を得た。

[製造例2]

製造例1において、乾燥・粉碎後に微粉碎シリカ('サイリシア250':富士シリシア化学社製、平均粒子径2.7 μm)2.5gを添加し、ナウターミキサーで均一に混合して平均粒子径370 μm、膨潤速度が21秒、吸水量が550g/g、保水量/吸水量が0.78、及びゲル弾性率が $5 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が7質量%、残存水溶性単量体量が85ppm、耐湿ブロッキング性が3%の吸水性樹脂A(ii)を得た。

[製造例3]

1リットルのビーカーに、アクリル酸0.29g(0.04mol)、48%の水酸化ナトリウム水溶液0.33g、50%アクリラミド水溶液278.4g(1.96mol)、水278gを添加し、5°Cに冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素量を0.1ppmとした後、35%の過酸化水素水0.0001g、L-アスコルビン酸0.00005g及び4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシド)0.025gを添加した。約30分後重合が開始し、約5時間後に最高到達温度約75°Cに到達して重合が完結して、含水

ゲル状の重合物が得られた。

[0081] このゲルを、ミートチョッパーで細分化した後、バンド乾燥機(透気乾燥機、井上金属株式会社製)を用いて120°Cで1時間乾燥し、粉碎して平均粒子径500 μmの未架橋の乾燥粉末を得た。この未架橋の乾燥粉末100gをステンレスのバットに3mmの厚みで入れ、160°Cの循風乾燥機で120分加熱して熱架橋させて、平均粒子径が360 μm、膨潤速度が32秒、吸水量が88g/g、保水量/吸水量が0.82、及びゲル弾性率が $5.2 \times 10^3 N/m^2$ 、水可溶性成分含量が5質量%、残存水溶性単量体量が98ppm、耐湿ブロッキング性が9%の吸水性樹脂A(iii)を得た。

[製造例4]

吸水性樹脂粉末として、平均粒子径が200 μm、膨潤速度が26秒、吸水量が100 g/g、保水量/吸水量が0.7、及びゲル弾性率が $5 \times 10^3 N/m^2$ 、水可溶性成分含量が1.5質量%、残存水溶性単量体量が50ppm、耐湿ブロッキング性が6.5%の吸水性樹脂A(iv)を準備した。

[比較製造例1]

吸水性樹脂粉末として、平均粒子径が600 μm、膨潤速度が70秒、吸水量が900 g/g、保水量/吸水量が0.8、ゲル弾性率が $1.8 \times 10^3 N/m^2$ 、水可溶性成分含量が48.0質量%、アクリル酸含量が700ppm、耐吸湿ブロッキング性が10%のアクリル酸ソーダの吸水性樹脂A(v)(シリカ非含有、表面未架橋型)を準備した。

[比較製造例2]

アクリル酸30gを容量100mlのフラスコに入れ、氷冷しながら攪拌下に22.6質量%の水酸化ナトリウム水溶液58.7gを滴下して、アクリル酸の80%を中和させた。次いで、これに過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌して室温で溶解させた。別に、予め系内を窒素ガス置換した還流冷却器付きの500mlフラスコにシクロヘキサン163.4g及びソルビタンモノラウレート1.9gを仕込み、室温で攪拌して界面活性剤を溶解させた後、前記のフラスコ内容物を滴下して懸濁させた。再び系内を窒素ガスで十分に置換した後、昇温して油浴温度を55~60°Cに保持しながら、3時間反応させた。生成した重合液を減圧下で蒸発乾固することにより、微粒状の乾燥ポリマーを得た。平均粒子径が250 μm、膨潤速度が65秒、吸水量が120g/g、保水量/吸水量が

0.88、ゲル弾性率が $7 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が20質量%、アクリル酸含量が150ppm、耐吸湿ブロッキング性が4%の吸水性樹脂A(vi)を得た。

[製造例5]

ポリプロピレン製の不織布(目付:200g/m²)で、上面、下面用30cm×50cm 2枚、側面用20cm×170cmを裁断し、上下両面にはそれぞれ直径1cmの円形状の天然ゴムが突起状(高さ2~3mm)に400個付着する様溶着させ、一部開口部を残して直方体状袋に縫製した。

[比較製造例3]

上記直方体状の袋に代えて45cm×60cmの大きさの麻袋(約300g)製の多面体ではない通常の土嚢用の袋を準備した。

[実施例1~4]

上記製造例1~4で得られた吸水性樹脂A(i)~A(iv) 200gを製造例5で得た直方体状袋に封入して直方体状の水膨潤性止水材B(i)~B(iv)を得た。

[実施例5]

乾式パルプ不織布(ハビックス社製、ハビックス JS45HD-W)に厚さ30μのポバール(PVA)フィルム(クラレ社製、CP-1220T10、鹼化度87~89%)をラミネートしたシート(a)を10×15cmの大きさの長方形に切り、これをPVAフィルム側を重ねて3方の端(辺)をヒートシールして袋を作った。この中に吸水性樹脂A(i) 50gを入れ、次いで開口部をヒートシール(密封)してゲル化材を作製した。実施例1と同様に製造例5で得た直方体状袋にゲル化材4個を等間隔に離して入れ、両面テープで固定した後開口部を縫製して直方体状の水膨潤性止水材B(v)を得た。

[比較実施例1~2]

実施例1において吸水性樹脂A(i)に替えて比較製造例1~2で得られた吸水性樹脂A(v)~A(vi)を用いた以外は実施例1と同様にして直方体状の水膨潤性止水材B(vi)~B(vii)を得た。

[比較実施例3]

実施例1において上記直方体状の水膨潤性止水材に代えて、比較製造例3で得られた多面体ではない通常の土嚢用の袋を用いた以外は実施例1と同様にして水膨

潤性止水材B(viii)を得た。

[試験例]

上記実施例1～5の水膨潤性止水材B(i)～B(v)、比較実施例1～3の水膨潤性止水材B(vi)～B(viii)について下記の試験を行った。その結果を表1に示す。

[試験方法]

(i) 水膨潤性止水材の膨潤時間:水70Lが入った水槽(50cm×70cm×30cm(高さ))の中に水膨潤性止水材を浸けて約15kgに吸水膨潤するまでの時間(分)を測定した。

[0082] (ii) ヌメリ感: (i)の吸水膨潤後、表面を手で触って水膨潤性止水材表面のヌメリ感の有無を調べた。

○:袋の表面がヌルッとしなかった。

×:袋の表面がヌルッとした。

(iii) ゲルの漏れ: (i)の吸水膨潤後、水槽から水膨潤性止水材を取り出し、3段積みにしたときの最下段の袋についてゲルの漏れの有無を調べた。

○:袋の表面にゲルの漏れがなかった。

×:袋の表面にゲルがはみ出していた。

(iv) 3段積みの安定性: 縦長方向に2列、3段積みを1面として4面に囲い(計24個使用)、その中に2cm ϕ のホースの先端を囲った中の底までつけて、30L/minの流量で水が上から溢れる状態になるまで注水したときの止水材の崩れの有無及び水膨潤性止水材の間からの水の漏れを調べた。(「図3」参照)

(崩れ)○:崩れなかった。 ×:止水材が動き崩れた。

(漏れ)○:水漏れが僅か。 ×:水漏れが激しい。

[0083] [表1]

| | 水膨潤性止水材 | 膨潤時間(分) | ヌメリ感 | ゲルの漏れ | 3段積みの安定性と水漏れ | |
|------|---------|---------|------|-------|--------------|-----|
| | | | | | 安定性 | 水漏れ |
| 実施例1 | B(i) | 4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | B(ii) | 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | B(iii) | 5 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | B(iv) | 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | B(v) | 4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | B(vi) | 13 | × | × | × | ○ |
| 比較例2 | B(vii) | 12 | × | ○ | ○ | × |
| 比較例3 | B(viii) | 4 | ○ | × | × | × |

[0084] [製造例6]

ポリプロピレン製の不織布(目付:200g/m²)で、上面、下面用30cm×50cm 2枚、側面用20cm×170cm、仕切用20cm×70cmを裁断し、上面中央を縦横線に沿って10cm×20cmに切り取り(開放室)、仕切用裁断布を上面の穴に沿って上下両面に縫いつけた。また下面に直径1cmの円形状の天然ゴムが突起状(高さ2~3mm)に400個、上面には100個付着する様溶着させ、密閉室の一部開口部を残して、中央に空洞がある状態の直方体状袋に縫製した。

[実施例6~9]

上記製造例1~4で得られた吸水性樹脂A(i)~A(iv) 200gを製造例6で得た空洞のある直方体状袋に封入して直方状の水膨潤性止水材C(i)~C(iv)を得た。

[実施例10]

乾式パルプ不織布(ハビックス社製、ハビックス JS45HD-W)に厚さ30μのポバール(PVA)フィルム(クラレ社製、CP-1220T10、鹼化度87~89%)をラミネートしたシート(a)を10×15cmの大きさの長方形に切り、これをPVAフィルム側を重ねて3方の端(辺)をヒートシールして袋を作った。この中に吸水性樹脂粒子A(i) 50gを入れ、次いで開口部をヒートシール(密封)してゲル化材を作製した。実施例5と同様に製造例6で得た空洞のある直方体状袋にゲル化材4個を等間隔に離して入れ、両面テープで固定した後開口部を縫製して空洞のある直方体状の水膨潤性止水材C(v)を得た。

[比較実施例4～5]

実施例5において吸水性樹脂A(i)に替えて比較製造例1～2で得られた吸水性樹脂A(v)～A(vi)を用いた以外は実施例5と同様にして空洞のある直方体状の水膨潤性止水材B(vi)～B(vii)及び水膨潤性止水材C(vi)～C(vii)を得た。

[比較実施例6]

実施例5において上記空洞のある直方体状の水膨潤性止水材に代えて、比較製造例3で得られた多面体ではない通常の土嚢用の袋を用いた以外は実施例5と同様にして水膨潤性止水材C(viii)を得た。

[試験例]

上記実施例6～10の水膨潤性止水材C(i)～C(v)、比較実施例4～6の水膨潤性止水材C(vi)～C(viii)について下記の試験を行った。その結果を表2に示す。

[試験方法]

(i) 水膨潤性止水材の膨潤時間；表1の場合と同じ

(ii) ヌメリ感；表1の場合と同じ

(iii) ゲルの漏れ；表1の場合と同じ

(iv) 3段積みの安定性：各水膨潤性止水材の穴(開放室)に砂利約10kgを投入し、縦長方向に2列、3段積みを1面として4面に囲い(計24個使用)、その中に2cmΦのホースの先端を囲った中の底までつけて、30L/minの流量で水が上から溢れる状態になるまで注水したときの止水材の崩れの有無及び止水材の間からの水の漏れを調べた。(「図8」参照)

(崩れ)○：崩れなかった。 ×：止水材が動き崩れた。

(漏れ)○：水漏れが僅か。 ×：水漏れが激しい。

[0085] [表2]

| | 水膨潤性 止水材 | 膨潤時 間(分) | ヌ メ リ 感 | ゲル の漏 れ | 3段積みの 安定性と水漏れ | |
|--------|-------------|-----------------|------------------|---------------|------------------|-----|
| | | | | | 安定性 | 水漏れ |
| 実施例 6 | C (i) | 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 7 | C (i i) | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | C (i i i) | 4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 9 | C (i v) | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 10 | C (v) | 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 4 | C (v i) | 11 | × | × | × | ○ |
| 比較例 5 | C (v i i) | 10 | × | ○ | ○ | × |
| 比較例 6 | C (v i i i) | 4 | ○ | × | × | × |

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の水膨潤性止水材は下記の効果を奏する。

[0087] (1)膨潤速度の速い特定の吸水性樹脂を用いるので素早く膨潤して止水材となるので、使い勝手がよい。

(2)止水材を積み重ねて加圧されても止水材からの吸水性樹脂のゲル漏れ、ヌメリもなく取り扱いやすい。

(3)吸水膨潤した止水材の上面及び下面是平面状であり積み重ねやすく、積み重ねても安定しており、多量の水の場合でも崩れにくい。

(4)止水材の上面及び下面是平面状であり、同じ形状のものを積み重ねた時に止水材と止水材との隙間が少なく、間から水が漏れにくい。また、止水材にステッチを備えると効果は著しい。

(5)止水材が直方体状や立方体状になるとさらに積み重ねが安定して、積み重ねた時に止水材と止水材との隙間がさらに少なく、間から水が漏れにくい。

(6)吸水膨潤した空洞のある止水材の開放室には土砂等の重量固形物を詰め込めるので、止水材の比重が水よりも大きくなり、激しい水流にも安定して耐える。また、積み重ねた止水材の開放室に杭を打ち込むと、複数の止水材を串刺し状に一体化できるので、さらに安定強靭な止水材群が形成できる。

(7)使用前の水膨潤性止水材は薄いので保管がしやすく、軽いので持ち運びが容

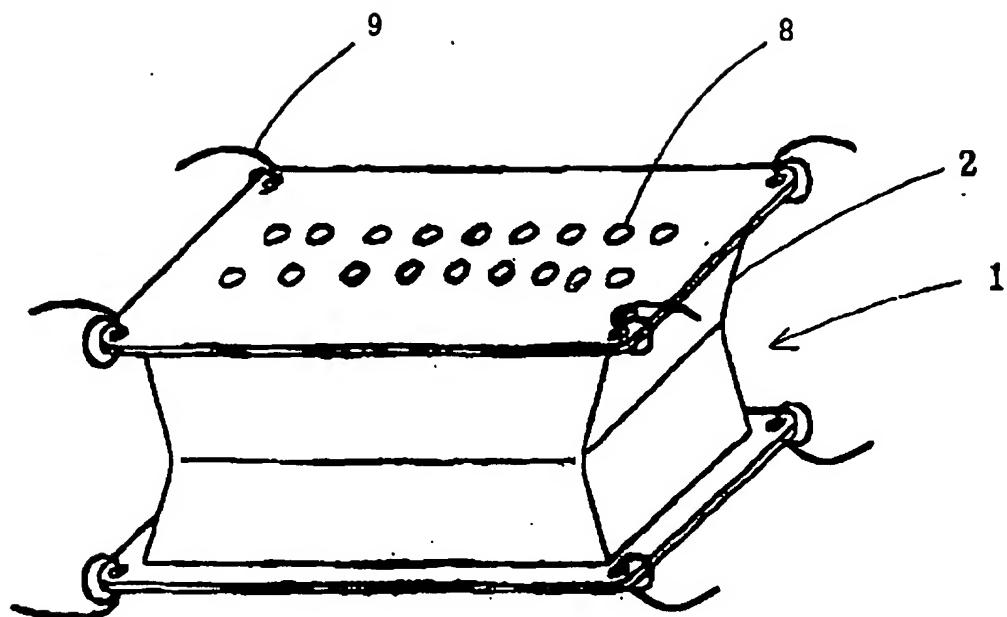
易である。

[0088] 本発明の水膨潤性止水材は、洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止用止水材として好適に使用できる。また、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水;鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、繊維・染色工場、機械・金属加工工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等の浸入防止用止水材にも適用できる。

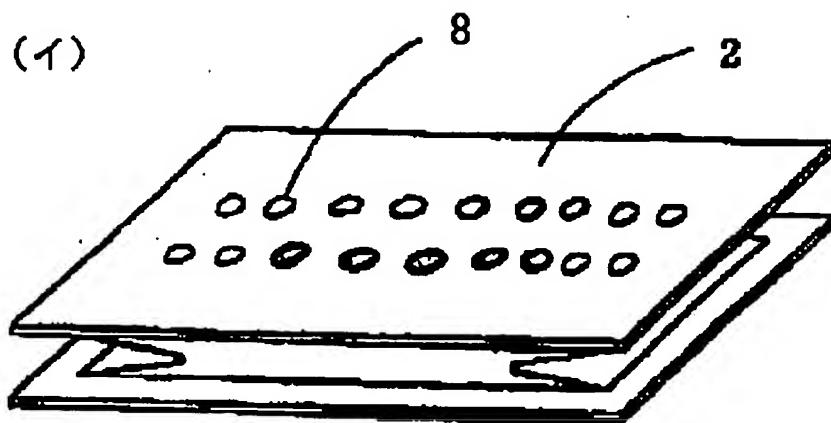
請求の範囲

- [1] 吸水性樹脂粒子(A)を透水性シートで構成された多面体(B)に封入してなることを特徴とする水膨潤性止水材。
- [2] 吸水性樹脂粒子(A)が吸水膨潤した後に多面体(B)の少なくとも二つの面が平面状となるように構成されてなる請求項1記載の水膨潤性止水材。
- [3] 吸水性樹脂粒子(A)が吸水膨潤した後に多面体(B)が直方体状又は立方体状となる請求項1記載の水膨潤性止水材。
- [4] 前記多面体(B)が辺にステッチを備えてなる請求項1に記載の水膨潤性止水材。
- [5] 多面体(B)の内部を複数の空間とし、これらの空間の少なくとも一区画を密閉室とし、残りの区画を多面体(B)の外部に通じる開放室とし、密閉室内に吸水性樹脂粒子(A)を封入し、開放室に重量物を詰め込むための投入口を備えてなる請求項1記載の水膨潤性止水材。
- [6] 前記吸水性樹脂粒子(A)が $100\text{--}850\mu\text{m}$ の平均粒子径、3~50秒の膨潤速度、 $20\text{--}1,000\text{g/g}$ の吸水量、 $0.55\text{--}1.00$ の保水量/吸水量、 $2\times 10^3\text{--}12\times 10^3\text{N/m}^2$ のゲル弾性率、30質量%以下の水可溶性成分含量、500ppm以下の残存水溶性単量体量、及び9%以下の耐湿ブロッキング性を有してなる請求項1記載の水膨潤性止水材。
- [7] 脱イオン水に浸した際に重量が15kg増加するまでの時間が0.5~5分である請求項1記載の水膨潤性止水材。
- [8] 請求項1記載の水膨潤性止水材を吸水させ形成されてなる止水材。

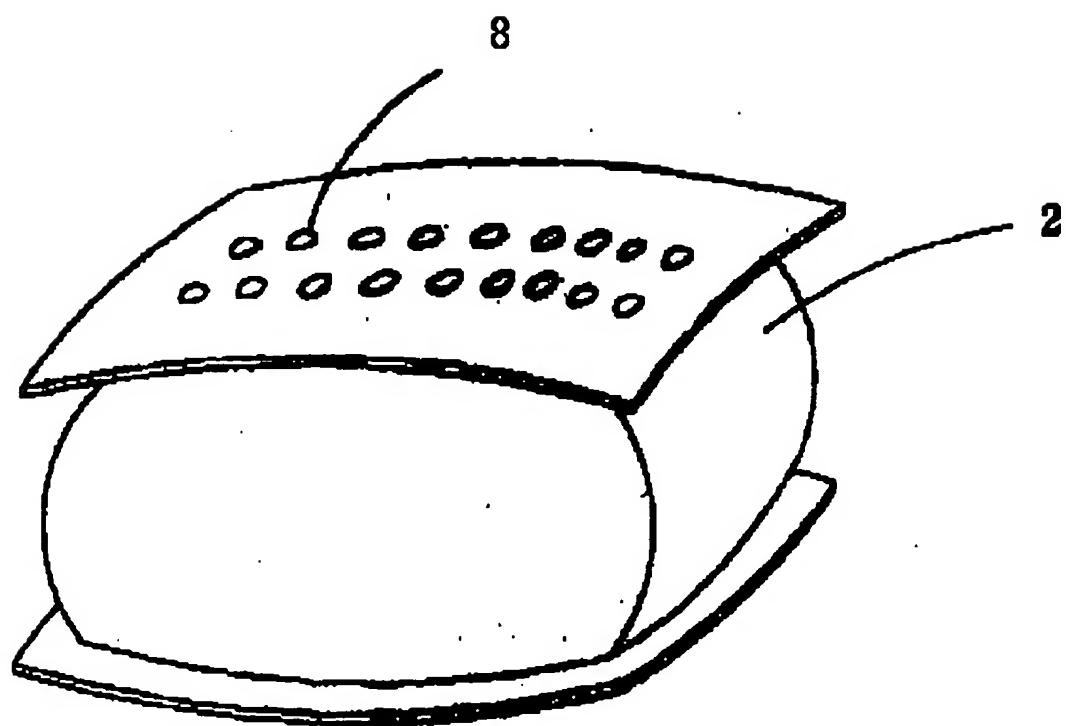
[図1]



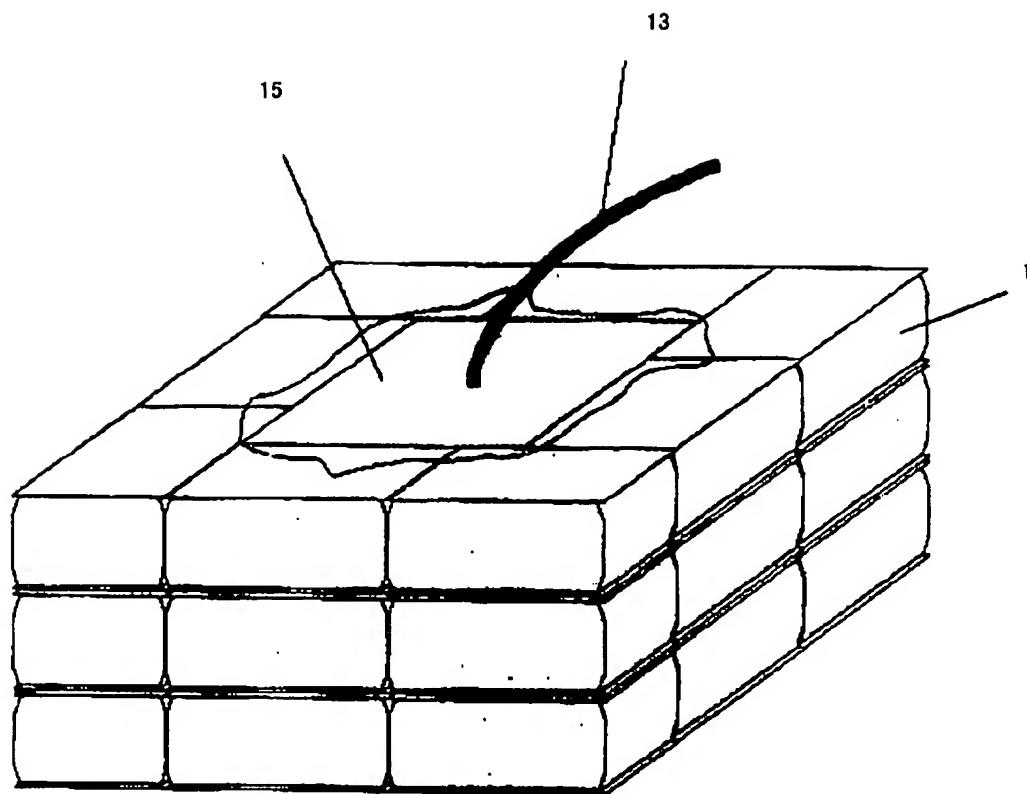
[図2]



(口)

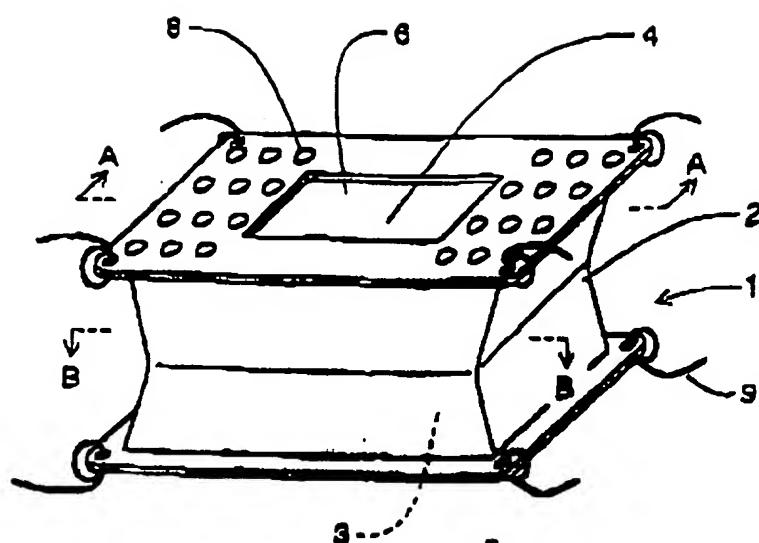


[図3]

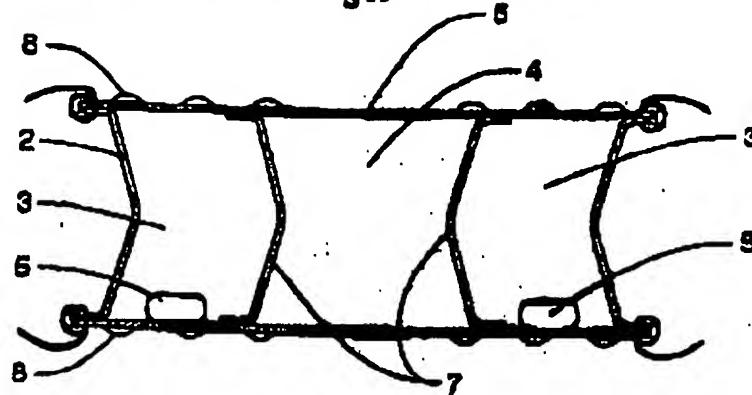


[図4]

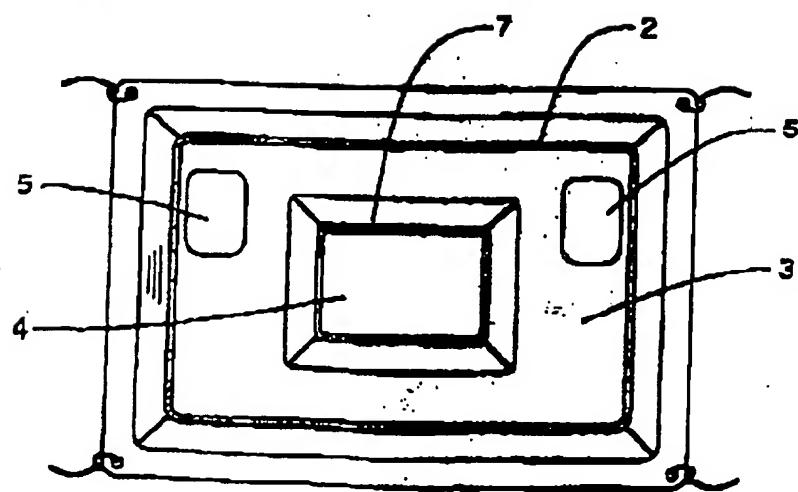
(1)



(□)

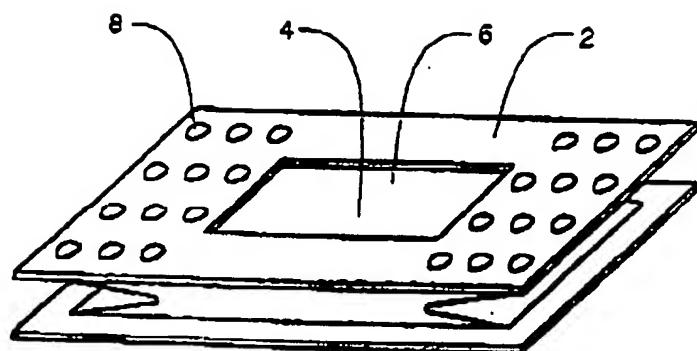


(△)

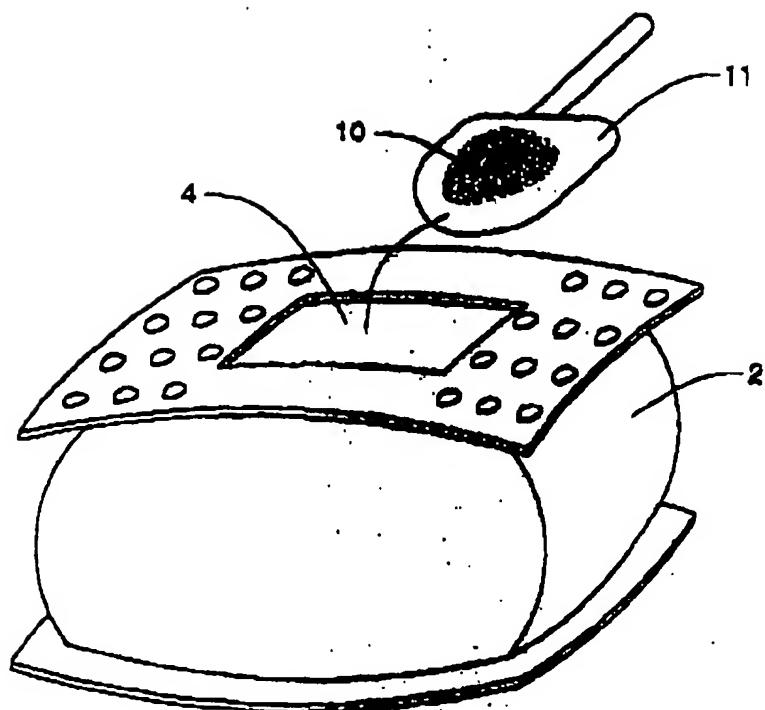


[図5]

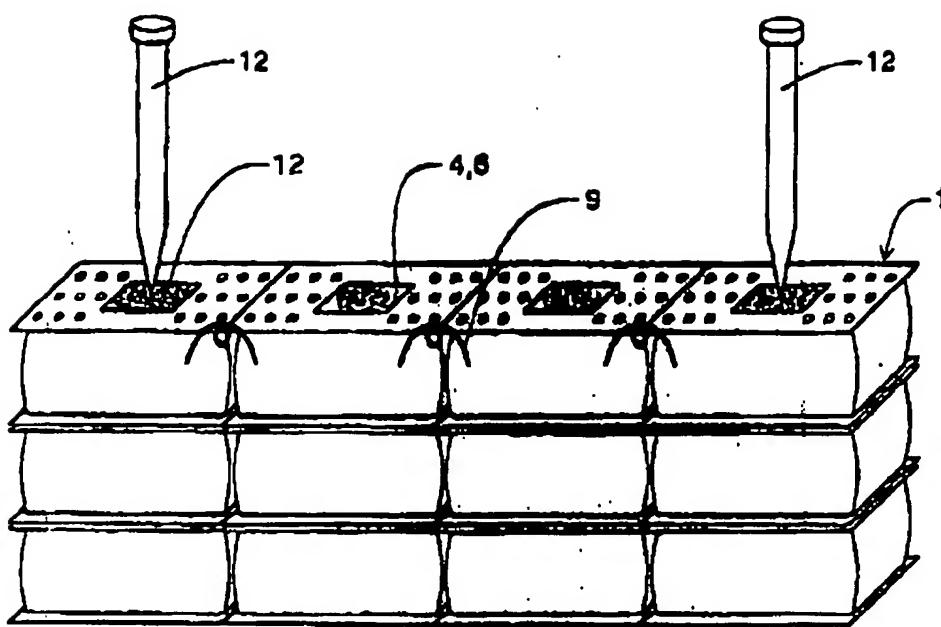
(1)



(2)

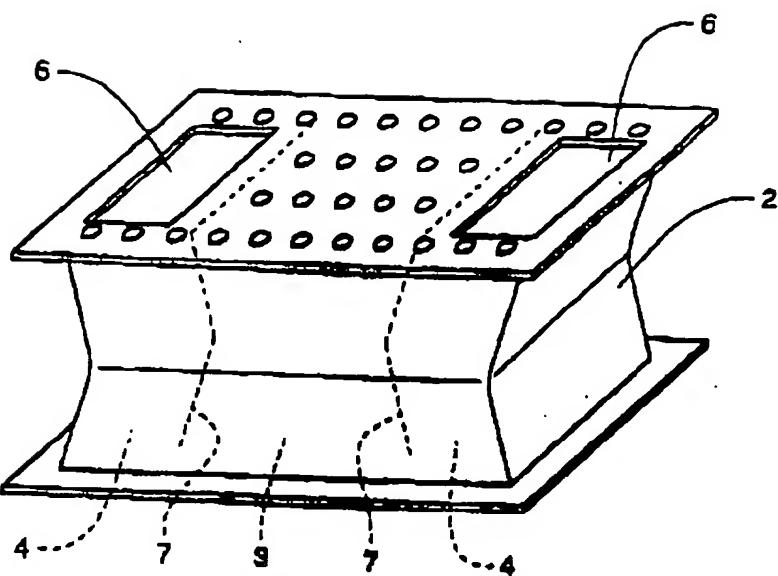


[図6]

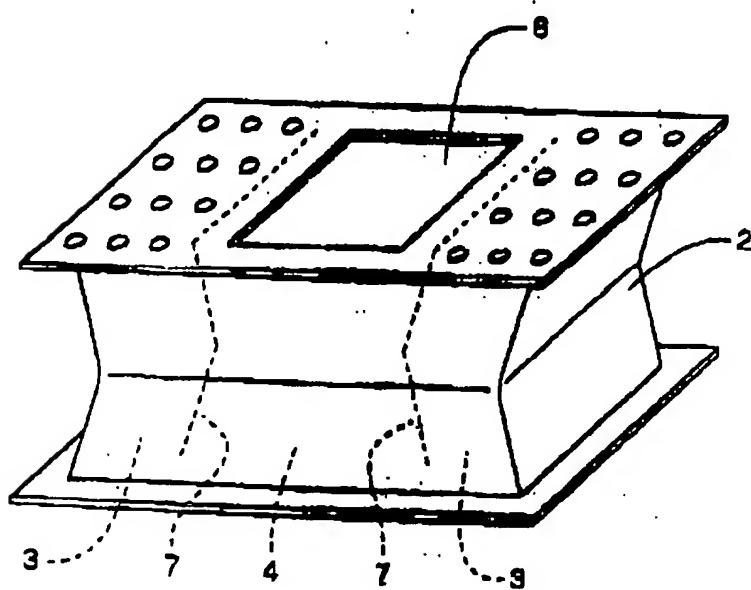


[図7]

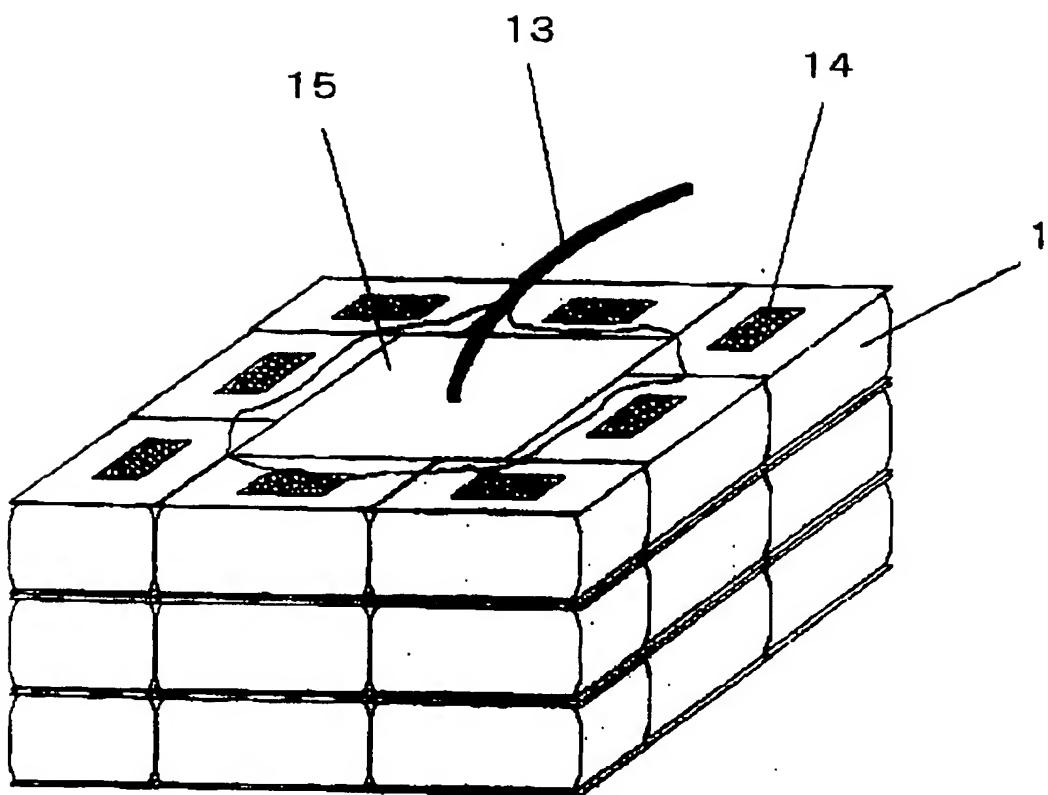
(1)



(□)



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ E02B3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ E02B3/04, E02D17/20, C08F251/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2003-20626 A (NAKAKEN), 24 January, 2003 (24.01.03), Par. No. [0025]1; Fig. 5 (Family: none) | 1-3, 8 |
| Y | | 4 |
| A | | 5-7 |
| X | JP 63-75208 A (NKK Corp., et al.), 05 April, 1988 (05.04.88), Page 2, upper left column, line 8 to page 3, lower right column, line 16; Figs. 1 to 6 (Family: none) | 1-3, 8 |
| Y | | 4 |
| A | | 5-7 |
| Y | JP 2000-303424 A (Eiji MACHIDA), 31 October, 2000 (31.10.00), Par. No. [0013]; Fig. 1 (Family: none) | 4 |
| A | | 1-3, 5-8 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 March, 2005 (01.03.05)Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 3084807 U (Koizumi Seima Kabushiki Kaisha), 29 March, 2002 (29.03.02), Par. Nos. [0017] to [0022]; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 5 |
| A | JP 6-136071 A (Kabushiki Kaisha Nakato Kenkyusho), 17 May, 1994 (17.05.94), Par. Nos. [0033] to [0048] & EP 583141 A2 & US 5462787 A & US 5565238 A | 6 |

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' E02B3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' E02B3/04, E02D17/20, C08F251/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP 2003-20626 A (中村建設株式会社) 2003. 01. 24, 【0025】 , 図5 (ファミリーなし) | 1-3, 8 |
| Y | | 4 |
| A | | 5-7 |
| X | JP 63-75208 A (日本鋼管株式会社 外1名) 1988. 04. 05, 第2頁左上欄第8行-第3頁右下欄第16行, 第1-6図 (ファミリーなし) | 1-3, 8 |
| Y | | 4 |
| A | | 5-7 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 03. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

菊岡 智代

2D 2915

電話番号 03-3581-1101 内線 3240

C(続き) 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 2000-303424 A (町田栄次) 2000. 10. 31, 【0013】 , 図1 (ファミリーなし) | 4 |
| A | JP 3084807 U (小泉製麻株式会社) 2002. 03. 29, 【0017】 - 【0022】 , 図1-3 (ファミリーなし) | 5 |
| A | JP 6-136071 A (株式会社中戸研究所) 1994. 05. 17, 【0033】 - 【0048】 &EP 583141 A2 &US 5462787 A &US 5565238 A | 6 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.